

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ. XXI¹

Исследование термического разложения 2,4-диалкил-замещённых β -окисей с применением микрореакторной техники

М. БАРТОК и К. КОВАЧ

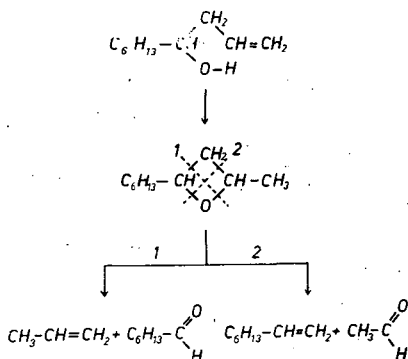
Кафедра органической химии Университета им. Йожефа Аттилы, г. Сегед

(Поступило в редакцию 15-ого сентября, 1966 г.)

Было исследовано термическое превращение 2-метил-4-этил- и 2-метил-4-н. бутил β -окисей с использованием микрореактора, вмонтированного в газхроматограф. Скорость пиролиза последней окиси больше, чем 2-метил-4-этил- β -окиси. Эта разница связана с направлением термического распада. Главными продуктами пиролиза являются соответствующие олефины и альдегиды, которые образуются в результате обоих возможных направлений распада молекул окисей. Кроме распада наблюдалась и изомеризация в кетоны, вероятно, обусловлена влиянием стенок реактора. Первичные превращения сопровождаются различными вторичными процессами.

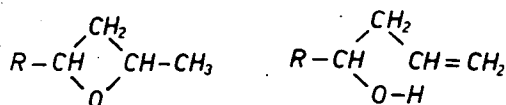
В изучении термического распада β -окисей раньше мы работали с 2-моно-, 3-моно- и 3,3-дизамещёнными гомологами оксациклобутана [1—3]. В этом сообщении мы хотим заниматься результатами, полученными при изучении пиролиза 2,4-диалкилзамещённых β -окисей. Термические превращения β -окисей этого типа до сих пор в литературы не описаны. Имеются лишь предположения Барбота [4], не подтвержденные экспериментально, о возможных направлениях превращения этих соединений.

Барбот, изучая термические превращения β , γ -ненасыщенных спиртов, на основании полученных продуктов предположил, что в качестве гипотетических промежуточных продуктов могут образоваться β -окиси. Например, для гексилаллилкарбинола он предположил следующую схему:



¹ Сообщение XX: Acta Chim. Hung. 52, 83 (1967).

Из этого он сделал вывод (по нынешнему мнению это не следует), что термические превращения указанных ниже структур протекают одинаково:



Мы изучили термические превращения из ряда 2,4-диалкилзамещенных β -окисей²: 2-метил-4-этил- и 2-метил-4-н. бутил- производных оксациклобутана с помощью микрореактора, уже описанного ранее [5].

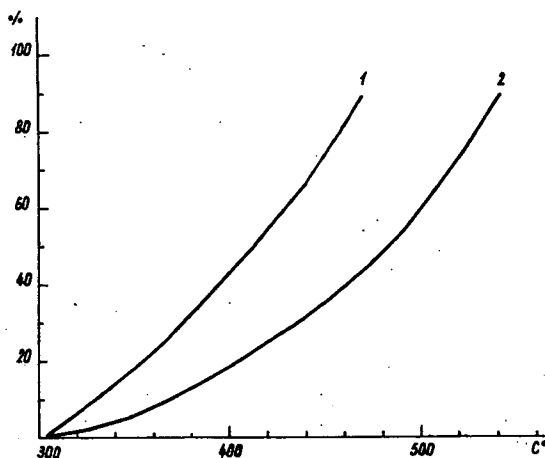


Рис. 1. Зависимость термического распада 2-метил-4-этил- (кривая 1) и 2-метил-4-н. бутил-оксациклобутана (кривая 2) от температуры

На рис. 1. (см. кривую 1) представлена зависимость термического распада 2-метил-4-этил- β -окиси от температуры. Как видно из рисунка, разложение окиси начинается при 300°, причем с увеличением температуры скорость процесса увеличивается и при 480° достигается полное разложение исходной β -окиси. Пиролиз был проведен импульсным методом микрореакторной техники.

Данные хроматографического анализа позволили определить направления превращения β -окиси. На рис. 2 и 3. приведены типичные хроматограммы (1.³ 1,1 К, 380, 480; 2. 1 АМ Al_2O_3 ; 3. 160; 4. 50 H_2 ; 5. 140; 6. 1/2; 7. 0,01), где

² Синтез β -окисей см. в сообщении XIV.

³ Сокращения обозначают:

1. Количество (мл) и материал набивки микрореактора, температура опыта (°C). К: кварц (размер частиц: 0,2—0,4 мм).

2. Длина (м) и набивка или неподвижная фаза колонки, хроматографа Willy Giede GCHF 18/2. АМ — апиезоновое масло „L” 15% на термолите. 3. Температура термостата (°C). 4. Скорость (мл/мин) и качество газа-носителя. 5. Ток моста детектора (мА). 6. Чувствительность хроматографа (1 — предельное отклонение 2 мв, 1/2—4 мв и т. д.). 7. Количество пробы (мл).

пики обозначают: 1. СО, 2. метан, 3. этан, 4. этилен, 5. пропилен, 6. бутилен, 7. ацетальдегид, 8. гексен, 9. пропионовый альдегид, 10. 2-метил-4-этилокса-циклобутан, 11. гексаноны-2 и -3.

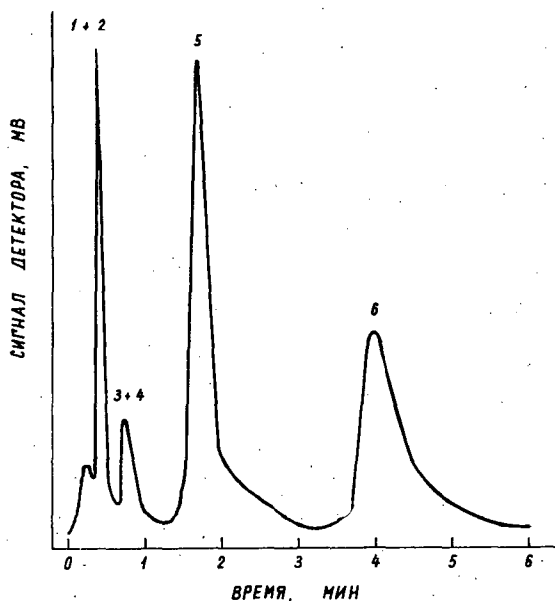


Рис. 2. Хроматограммы термического разложения 2-метил-4-этилокса-циклобутана³

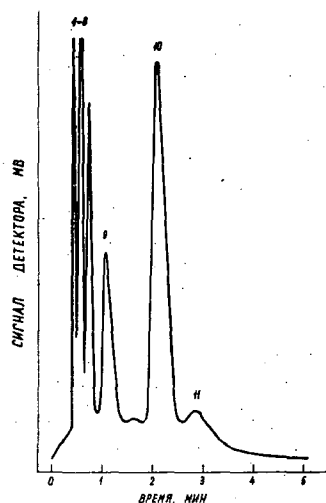
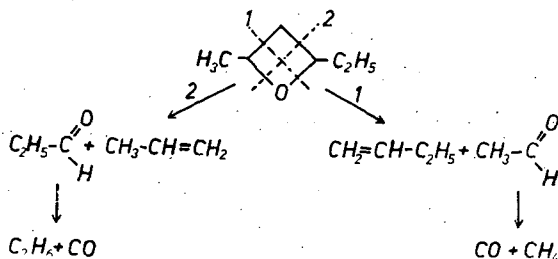


Рис. 3. Хроматограммы термического разложения 2-метил-4-этилокса-циклобутана³

Таким образом, термический распад 2-метил-4-этилокса-циклобутана можно представить следующей схемой:



Как видно, главными направлениями пиролиза являются 1 и 2, в результате которых образуются: бутилен, ацетальдегид, пропилен и пропиональдегид. Основные процессы 1 и 2, протекают в соотношении 1:1. Изомеризация в кетоны и образование гексана и гексена, обусловлены — вероятно — влиянием стенки реактора. Как правило, первичные превращения сопровождаются вторичными процессами: при высокой температуре альдегиды декарбонилируются, происходит дегидрогенизация, изомеризация и крекинг углеводородов.

Зависимость распада 2-метил-4-бутилоксациклобутана от температуры показана на рис. 1 (кривая 2). Как видно из рисунка, разложение окиси начинается при 300° , но полное разложение достигается только при 550° . Следует указать, что разница между скоростью разложения 2-метил-4-этил- и 2-метил-4-н. бутил- β -окисей весьма значительна и отличается от других изученных β -окисей. По-видимому, помимо разницы индукционных эффектов заместителей и направлений пиролиза, большое значение имеет и различное содержание смеси стереоизомеров.

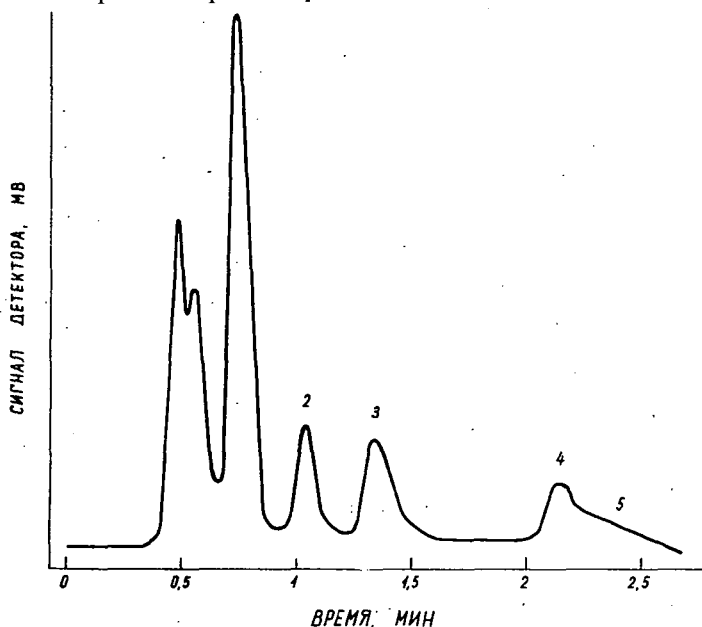
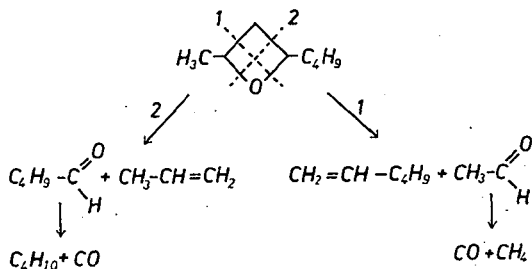


Рис. 4. Хроматограмма продуктов термического разложения 2-метил-4-н. бутилоксациклобутана³

На рис. 4 приведена характерная хроматограмма термического распада 2-метил-4-н. бутилоксациклобутана (1.³ 1,1 К, 520; 2. 1 силиконовое масло; 3. 160; 4. 50 Нс; 5. 140; 6. 1/8; 7. 0,01), где пики обозначают: 1. гексен, 2. октен, 3. пентаналь, 4. 2-метил-4-н. бутилоксациклобутан, 5. октанон-2 и октанон-4.

Таким образом, направления пиролиза 2-метил-4-н. бутилоксациклобутана можно представить следующей схемой:



Соотношение основных процессов 1 и 2 при 500° составляет 2:1. Изомеризация, приводящая к кетону незначительна, однако она возрастает с увеличением поверхности загруженного в микрореактор кварца. Элиминирование кислорода в результате обеих С-О-связей, приводящее к образованию углеводородов с таким же числом углеродных атомов, как в исходной β -окиси, повидимому связано также с каталитическим влиянием стенок. В случае 2-метил-4-н. бутилоксациклобутана в этом процессе образуются и углеводороды состава C_8 .

Литература

- [1] Барток, М., Б. Козма, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).
- [2] Bartók, M.: Acta Chim. Hung. **51**, 403 (1967).
- [3] Bartók, M., B. Kozma: Acta Chim. Hung. **52**, 83 (1967).
- [4] Barbot, A.: Bull. Soc. chim. France **1936**, 1438.
- [5] Bartók, M., Sz. Fényi: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 157 (1966).

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF DIOLS AND CYCLIC ETHERS. XXI

Thermal decomposition of 2,4-dialkyloxetanes studied by microreactor technics

M. Bartók, K. Kovács

The thermal decomposition of 2-methyl-4-ethyl-oxetane and 2-methyl-4-n. butyloxetane has been studied. The apparatus consisted of a gas chromatograph connected to the microreactor. The rate of decomposition of the n. butyl derivative is higher than that of the corresponding ethyl derivative. The difference in rate is in connection with the direction of thermal decomposition. In accordance with the two possible ways of decomposition the main products of pyrolysis are the corresponding olefins and aldehydes. Besides the decomposition the formation of ketones isomer with the oxetane homologues could also be observed, probably owing to the wall-effect of the microreactor. The primary transformations are accompanied by different secondary processes.